

42584

PATENT



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: :  
:   
Kazuhiro OKAMURA et al. :  
:   
Serial No.: *not yet received* :  
:   
Filed: *herewith* :  
:   
For: HYGROSCOPIC COMPOSITION, HYGRO- :  
SCOPIC AGENT, AND PRODUCTION :  
PROCESS THEREFOR :

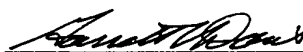
**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, there is filed herewith a certified copy of  
Japanese Application No. 2000-347123, filed November 14, 2000, in accordance with the  
International Convention for the Protection of Industrial Property, 53 Stat. 1748, under which  
Applicants hereby claim priority.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Garrett V. Davis  
Reg. No. 32,023

Roylance, Abrams, Berdo & Goodman, L.L.P.  
1300 19<sup>th</sup> Street, N.W., Suite 600  
Washington, D.C. 20036  
(202) 659-9076

Dated: November 11, 2001

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JC978 U.S. PRO  
09/986443  
11/08/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-347123

出 願 人

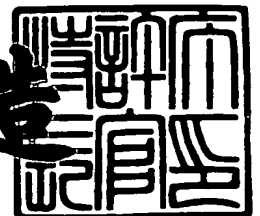
Applicant(s):

株式会社日本触媒

2001年 8月10日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3071270

01141WS

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0007773

【提出日】 平成12年11月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 吸湿性組成物および吸湿剤の製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 岡村 一弘

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 増田 善彦

【特許出願人】

    【識別番号】 000004628

    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

    【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

    【代表者】 柳田 浩

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008291

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸湿性組成物および吸湿剤の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 環状 N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって 25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が 20 g/g 以上である吸液性樹脂と、固体状の潮解性物質を含んでなる、吸湿性組成物。

【請求項 2】 環状 N-ビニルラクタムが、N-ビニル-2-ピロリドンである請求項 1 記載の吸湿性組成物。

【請求項 3】 固体状の潮解性物質が吸湿潮解して液状になった後に、環状 N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって 25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が 20 g/g 以上である吸液性樹脂と接触するよう配置することを特徴とする、吸湿剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、吸湿性組成物および潮解液の液状化防止方法に関する。更に詳しくは、固体状の潮解性物質および環状 N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって 25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が 20 g/g 以上である吸液性樹脂を用いた吸湿性組成物、および固体状の潮解性物質が吸湿潮解して液状になった後に、環状 N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって 25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が 20 g/g 以上である吸液性樹脂と接触するよう配置することを特徴とする、吸湿剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

塩化カルシウム、塩化マグネシウム等の潮解性物質はその優れた吸湿能力を利用した除湿剤、結露防止剤、乾燥剤あるいは調湿剤等の種々の用途に用いられている。しかし塩化カルシウム、塩化マグネシウム等は吸湿すると潮解して液状に

なるため、容器等が破損した場合に潮解液が漏洩して周囲を汚染する等の問題があった。

【0003】

そこで、該潮解液を増粘または吸液・ゲル化するなどして漏洩を防止する手段が検討されており、例えば、①ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダやポリアクリルアミド等の水溶性重合体を配合して増粘させ、液状になることを防止する方法（特開昭52-107042号、特開昭60-143819号、特開昭63-252524号公報）、②吸水性変性ポリエチレンオキサイド樹脂、架橋 $\alpha$ -化でんぷん、カチオン性吸水性樹脂やアクリルアミド-アクリル酸（塩）架橋共重合体等の吸水性樹脂を配合して、潮解液を吸液・ゲル化させることによって液状化を防止する方法（特開昭61-200835号、特開昭63-31522号、特開平3-127610号、特開平4-78415号、特開平11-221428号公報）等が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、該潮解液の漏洩を防止する手段としては、水溶性重合体や、吸水性樹脂を用いた方法が知られている。

【0005】

しかしながら、液状化を防止するために水溶性重合体を使用した場合、吸湿時に粘性やべたつきが生じたり、潮解性物質の液状化を防止することができず、共に液状化してしまうおそれがあった。

【0006】

一方、液状化を防止するために吸水性樹脂を使用した場合にも以下のような問題があった。

【0007】

吸水性樹脂は、大別するとアニオン性基含有タイプ、カチオン性基含有タイプおよびノニオン性基含有タイプの3種類がある。

【0008】

オムツ用等に使用されているアニオン性基含有吸水性樹脂や、カチオン性基含

有吸水性樹脂を使用した場合、吸液倍率が低かったりあるいは吸液倍率が低下したりするため、潮解した塩化カルシウム等の高濃度の電解質含有水溶液を十分に吸液・保持することができないおそれがあった。その原因は、アニオン性もしくはカチオン性基含有吸水性樹脂の吸水能力が浸透圧に依存しているためと推定される。つまり、液の塩（イオン）濃度が高くなると吸水性樹脂中の塩（イオン）濃度との差（浸透圧差）がなくなり吸液倍率は低下するのである。特に塩化カルシウム等の潮解液は飽和水溶液に近いので、これら吸水性樹脂はほとんど吸液しなくなる。

## 【 0 0 0 9 】

ノニオン性基含有吸水性樹脂を使用した場合には、アニオン性もしくはカチオン性基含有吸水性樹脂よりも多量の高濃度電解質水溶液を吸液できるため、種々検討がなされているが、未だその吸液能力では不十分であり、さらなる改良が期待されている。

## 【 0 0 1 0 】

ノニオン性基含有吸水性樹脂の吸液能力はノニオン性親水性基の水溶液との親和力によるものであり、アニオン性、カチオン性吸水性樹脂に比べると吸液倍率が電解質の種類や濃度に左右されにくいとされている。しかし、種々のノニオン性基含有単量体の（共）重合体をもってしても飽和塩化カルシウム水溶液等の飽和濃度電解質含有水溶液を 20 倍以上吸液できるものは未だ見出されていなかった。比較例に示すポリエチレンオキサイド架橋体、N-ビニルアセトアミド架橋重合体、アクリルアミド架橋重合体等がその一例である。また、吸水性樹脂の飽和濃度領域における吸液能力に関する知見もほとんどなかった。

## 【 0 0 1 1 】

従って、本発明の目的は、優れた吸湿能力を有する潮解性物質と、該潮解性物質の潮解液を高度に吸収保持する吸液性樹脂とからなる、吸湿時に液状化することのない吸湿性組成物および潮解液を高度に吸収保持する吸液性樹脂を用いた吸湿剤の製造方法を提供することにある。

## 【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体が、飽和塩化カルシウム水溶液等の高濃度多価金属塩含有水溶液を高度に吸液保持できることを見出した。

## 【0013】

即ち、上記諸目的は、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂と、固体状の潮解性物質を含んでなる吸湿性組成物により達成される。また、固体状の潮解性物質が吸湿潮解して液状になった後に、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂と接触するよう配置することを特徴とする、吸湿剤の製造方法により達成される。

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

本発明で用いられる固体状の潮解性物質としては、種々のものがあるが、一例を挙げると、例えば塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マンガン、硫酸マグネシウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。中でも塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムが好ましい。

## 【0015】

該固体状の潮解性物質と、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋（共）重合体であって25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂との配合比率・使用比率は該吸液性樹脂の吸液能力、該潮解性物質の種類および使用する雰囲気等の条件等を考慮し適宜選択すればよい。

## 【0016】

例えば、固体状の潮解性物質として無水塩化カルシウムを使用し、吸液性樹脂として飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が30g/gである樹脂を使用し、

使用する雰囲気の下で無水塩化カルシウムを吸湿潮解させたときにその潮解液の濃度が45重量%となる場合、該吸液性樹脂1重量部に対して該潮解性物質13.5重量部の割合で配合・使用すると、吸液性樹脂の吸液能力を充分に発揮させることになるため好ましい。

## 【0017】

本発明で用いられる吸液性樹脂は、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋（共）重合体であることが必要である。

## 【0018】

該架橋（共）重合体を製造する際に用いる全単量体中（架橋性単量体を除く）の環状N-ビニルラクタムの割合は80mol%以上、好ましくは90mol%以上、より好ましくは100mol%である。80mol%より環状N-ビニルラクタムの割合が少ないと、耐塩性、すなわち高濃度多価金属塩含有水溶液に対する吸液能力が小さいものとなる。

## 【0019】

本発明で用いられる環状N-ビニルラクタムとしては、例えば、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら環状N-ビニルラクタムは、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。中でも、単量体および得られる吸液性樹脂の安全性の観点からN-ビニル-2-ピロリドンが特に好ましい。

## 【0020】

環状N-ビニルラクタムと共重合する単量体としては、環状N-ビニルラクタムと相溶し共重合する不飽和単量体であれば特に制限なく使用することができる。該不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸、ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸、並びに、これら単量体のアルカリ金属塩やアンモニウム塩；N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、並びに、その四級化物；（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、2-ヒ



ドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン等の（メタ）アクリルアミド類、並びに、これら単量体の誘導体；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート；N-ビニルスクシンイミド等のN-ビニル単量体；N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド等のN-ビニルアミド単量体；ビニルメチルエーテル；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これらエチレン性不飽和単量体は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

#### 【0021】

該架橋（共）重合体を得る方法としては、バルク重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、沈殿重合法、等、種々の方法を採用することができる。その前段で調製される水溶液中の単量体成分の濃度は25重量%以上、好ましくは25重量%以上で80重量%以下の範囲内である。

#### 【0022】

単量体成分の濃度が25重量%未満では、架橋した吸液性樹脂が得られず、得られた樹脂は水などに溶解してしまう場合がある。また、架橋した吸液性樹脂が得られた場合でも、重合後のゲルを解砕することが困難となる。また、乾燥に長い時間を必要とし、乾燥中に樹脂が劣化してしまうことがある。一方、単量体成分の濃度が80重量%を超えると、重合の制御が困難となり、吸液性能に優れた吸液性樹脂が得られなくなることがある。

#### 【0023】

該架橋（共）重合体を得る場合、架橋剤の存在下に重合する方法、重合した後架橋処理する方法等を採用することができる。架橋剤の使用量は、重合条件や単

量体成分の種類などにより適宜設定することができるが、単量体成分に対し、0.01～5mol%の範囲内であり、好ましくは0.03～1mol%の範囲内である。架橋剤の使用量が0.01mol%よりも少ないと、架橋（共）重合体を得られず水に溶解してしまう恐れがある。5mol%よりも多いと分子鎖の広がりが必要以上に規制されて吸液性能が小さいものになってしまう。

## 【0024】

環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分の重合を開始する手段としては、重合開始剤を添加する方法、UVを照射する方法、熱を加える方法、光開始剤存在下に光を照射する方法等を採用することができる。

## 【0025】

該架橋（共）重合体に含まれる可溶性成分量は、30重量%以下が好ましく、20重量%以下がさらに好ましい。可溶性成分量が30重量%を超えると該可溶性成分が潮解液中に溶け出して吸液倍率が徐々に低下する恐れがある。

## 【0026】

このようにして得られた架橋（共）重合体は、25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上という、高濃度電解質水溶液に対する優れた吸液性を有するものとなる。

## 【0027】

該吸液性樹脂と固体状の潮解性物質を含んでなる吸湿性組成物は、優れた吸湿性を有し、且つ吸湿しても液状化しないものとなる。

## 【0028】

本発明の吸湿剤の製造方法は、固体状の潮解性物質と、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂を、該潮解性物質が吸湿潮解して液状になった後に、該吸液性樹脂と接触するよう配置することを特徴とする、吸湿剤の製造方法である。

## 【0029】

本発明の吸湿剤の製造方法において用いられる、固体状の潮解性物質、および、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重

合体であって25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂としては、前記吸湿性組成物において用られるものと同様のものをあげることができる。

## 【0030】

該潮解性物質は、該潮解性物質が吸湿潮解して液状になった後に、該吸液性樹脂と接触するよう配置することが必要である。

## 【0031】

本発明の吸湿剤の製造方法の例としては、固体状の潮解性物質、および、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂を、混合した吸湿性組成物を透湿性フィルムで包装する。この製造方法を表す図を〔吸湿剤の例1〕として、図4に示した。

## 【0032】

また、本発明の吸湿剤の製造方法の別の例としては、容器に吸液性樹脂を入れた後、穴あき板を設置し、該穴あき板の上に固体状の潮解性物質を配置する。その後、透湿性フィルムで容器に蓋をする。このようにして、該潮解性物質と該吸水性樹脂を配置し、吸湿剤を得る。このようにすることで、潮解性物質が潮解し、液状化すると、該潮解液が穴あき板の穴から流れ落ちて吸液性樹脂と接触し、吸液性樹脂が該潮解液を吸液ゲル化して液状化を防止する。また、このようにしておくこと、穴あき板上の潮解性物質が全て潮解液化してなくなることで、吸湿能力がなくなったことが解る。この製造方法を表す図を〔吸湿剤の例2〕として、図5に示した。

## 【0033】

## 【実施例】

本発明の実施例についてそれぞれ説明すれば以下のとおりであるが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

## 【0034】

## 〔製造例1〕

まず、N-ビニル-2-ピロリドン (Mw : 111.1) 150.07重量部、

トリアリルシアヌレート (Mw : 249.27) (試薬/和光純薬工業株式会社製) 0.168重量部、および脱イオン水346.58重量部を500mlのセパラブルフラスコに入れて混合し単量体成分の水溶液を調製した。上記水溶液中では、単量体成分がN-ビニル-2-ピロリドン $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ を100mol%含むものであり、単量体成分の濃度が30重量%となっており、架橋剤すなわちトリアリルシアヌレートを0.05mol% (単量体成分に対して) 含むものとなっていた。

## 【0035】

この水溶液に窒素を吹き込み、水溶液中の溶存酸素を0.1ppm以下に低減した後、該フラスコを水浴に入れて単量体水溶液の温度を50℃に調節した。ついで、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩 (V-50/和光純薬工業株式会社製) の10重量%水溶液3.38重量部を添加して30秒間攪拌後、攪拌を停止して静置した。重合開始剤を添加してから3分後に重合が開始し、35分後に重合がピークを迎えた。そのときの温度は100℃であった。ピーク後20分間熟成した後重合ゲルをフラスコから取り出した。透明なゲルであった。

## 【0036】

このゲルをハサミでW3×D3×H3mm程度に細かく裁断し、120℃で3時間熱風乾燥 (パーフェクトオープンPS-112/タバイ製) した。乾燥後、黄白色の樹脂が得られ、このものを卓上型小型粉碎機 (サンプルミルSK-M10型/協立理工株式会社製) で粉碎して目開き1000 $\mu\text{m}$ および500 $\mu\text{m}$ の各篩で分級して、1000 $\mu\text{m}$ の篩を通過して500 $\mu\text{m}$ の篩上に残る粒径を有する吸液性樹脂 (1) を得た。

## 【0037】

## 〔比較製造例1〕

まず、40重量%アクリルアミド (Mw : 71.04) 水溶液 (三井東圧化学株式会社製) 177.6重量部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド (Mw : 154.17) (TRIAM-507/和光純薬工業株式会社製) の1.5重量%水溶液5.14重量部、および脱イオン水97.42重量部を500mlのセパラブルフラスコに入れて混合し単量体成分の水溶液を調製した。上記水溶液中

では、単量体成分がアクリルアミドを100mol%含むものであり、単量体成分の濃度が25重量%となっており、架橋剤すなわちN,N'-メチレンビスアクリルアミドを0.05mol%（単量体成分に対して）含むものとなっていた。

## 【0038】

この水溶液に窒素を吹き込み、水溶液中の溶存酸素を0.1ppm以下に低減した後、該フラスコを水浴に入れて単量体水溶液の温度を25℃に調節した。ついで、重合開始剤として過硫酸ナトリウム（試薬／片山化学工業株式会社製）の10重量%水溶液2.0重量部を添加し、次いでL-アスコルビン酸（試薬／和光純薬工業株式会社製）の1重量%水溶液2.0重量部を添加して30秒間攪拌後、攪拌を停止して静置した。L-アスコルビン酸水溶液を添加してから10分後に重合が開始し、44分後に重合がピークを迎えた。そのときの温度は85.5℃であった。ピーク後20分間熟成した後重合ゲルをフラスコから取り出した。透明なゲルであった。

## 【0039】

このゲルをハサミでW3×D3×H3mm程度に細かく裁断し、120℃で3時間熱風乾燥（パーフェクトオープンPS-112／タバイエスベック株式会社製）した。乾燥後、黄白色の樹脂が得られ、このものを卓上型小型粉碎機（サンプルミルSK-M10型／協立理工株式会社製）で粉碎して目開き1000μmおよび500μmの各篩で分級して、1000μmの篩を通過して500μmの篩上に残る粒径を有する比較吸液性樹脂（1）を得た。

## 【0040】

## 〔比較製造例2〕

まず、40重量%アクリルアミド（Mw：71.04）水溶液（三井東圧化学株式会社製）124.3重量部、100%アクリル酸（Mw：72.06）（株式会社日本触媒社製）21.6重量部、48重量%水酸化ナトリウム（Mw：40.0）水溶液（要薬品株式会社製）25.0重量部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド（Mw：154.17）（TRIAM-507／和光純薬工業株式会社製）の1.5重量%水溶液10.28重量部、および脱イオン水74.59重量部を500mlのセパラブルフラスコに入れて混合し単量体成分の水溶液を

調製した。上記水溶液中では、単量体成分がアクリルアミドを 7 0 m o l % およびアクリル酸ナトリウムを 3 0 m o l % 含むものであり、単量体成分の濃度が 3 0 重量%となっており、架橋剤すなわち N,N'-メチレンビスアクリルアミドを 0. 1 m o l % (単量体成分に対して) 含むものとなっていた。

## 【 0 0 4 1 】

この水溶液に窒素を吹き込み、水溶液中の溶存酸素を 0. 1 p p m 以下に低減した後、該フラスコを水浴に入れて単量体水溶液の温度を 2 0 ℃ に調節した。ついで、重合開始剤として過硫酸ナトリウム (試薬 / 片山化学工業株式会社製) の 1 0 重量%水溶液 2. 0 重量部を添加し、次いで L-アスコルビン酸 (試薬 / 和光純薬工業株式会社製) の 1 重量%水溶液 2. 0 重量部を添加して 3 0 秒間攪拌後、攪拌を停止して静置した。L-アスコルビン酸水溶液を添加してから 3 分後に重合が開始し、4 4 分後に重合がピークを迎えた。そのときの温度は 1 0 0 ℃ であった。ピーク後 2 0 分間熟成した後重合ゲルをフラスコから取り出した。透明なゲルであった。

## 【 0 0 4 2 】

このゲルをハサミで W 3 × D 3 × H 3 m m 程度に細かく裁断し、1 6 0 ℃ で 3 時間熱風乾燥 (パーフェクトオープン P S - 1 1 2 / タバイ製) した。乾燥後、黄白色の樹脂が得られ、このものを卓上型小型粉砕機 (サンプルミル S K - M 1 0 型 / 協立理工株式会社製) で粉砕して目開き 1 0 0 0 μ m および 5 0 0 μ m の各篩で分級して、1 0 0 0 μ m の篩を通過して 5 0 0 μ m の篩上に残る粒径を有する比較吸液性樹脂 (2) を得た。

## 【 0 0 4 3 】

## 〔吸液倍率測定方法〕

## (飽和塩化カルシウム水溶液 (被吸収液) の調製)

無水塩化カルシウム 1 2 0 g と脱イオン水 1 3 7. 5 g を入れて冷却しながら攪拌溶解し、該水溶液の温度を 2 5 ℃ に調節し、その後 3 時間攪拌を続けた。若干塩化カルシウムが溶けずに残るためその上澄み液を被吸収液として使用した。

## 【 0 0 4 4 】

## (吸液操作)

5 cm×5 cmのヒートシール可能な不織布を2枚用意した。2枚を重ねた後端から1 mmのところをヒートシールして4辺のうち3辺を接着して袋状にした。その中に0.2 gの吸液性樹脂を入れた後ヒートシールして吸液性樹脂がこぼれ出ないようにした。

## 【0045】

内径6 cm×深さ10 cmのPP製容器に調製した飽和塩化カルシウム水溶液250 gを入れた。その後吸液性樹脂の入った袋を浸漬して、スターラーチップを入れて密封し、スターラーで5時間攪拌した後、浸漬した吸液性樹脂入り袋を引き上げた。

## 【0046】

## (水切り操作)

キッチンタオル(王子製紙製)を2枚きり取った。それぞれを4回折り6 cm×6 cmにした。そのうちの1枚をテーブルに置き、その上に引き上げた吸液性樹脂入り袋を乗せて、さらにその上にもう1枚の折ったキッチンタオルを乗せた。その上に2.0 g/cm<sup>2</sup>の重りを乗せて20秒間水切りを行った。水切り後吸液性樹脂入り袋の重量を測定した。(W1 g) 空試験として吸液性樹脂を入れずに同様の操作を行い袋の重量を測定した。(W2 g)

$$\text{吸液倍率 (g/g)} = (W1 \text{ g} - W2 \text{ g}) / 0.3 \text{ g}$$

## 〔吸湿状態の評価方法1〕

図1に示すように、吸液性樹脂1重量部と塩化カルシウム9重量部を混合した吸湿性組成物が入ったビーカー(容器2)を、水の入った容器(容器1)内に入れて蓋をして密閉し、25℃に調節した恒温器内に入れた。

## 【0047】

所定時間毎に吸湿性組成物の状態を観察した。

## 〔吸湿状態の評価方法2〕

図2に示すように、塩化カルシウム9重量部と吸液性樹脂1重量部を容器内に配置した。即ち、容器に吸液性樹脂を入れた後、穴あき板を設置し、該穴あき板の上に固体状の塩化カルシウムを配置した。その後、透湿性フィルムで容器に蓋をした。この容器を25℃、相対湿度95%に調節した恒温恒湿器内に入れて所

定時間毎に状態を観察した。その結果を表 3 に示した。

〔吸液速度測定方法〕

容量 1 0 0 m l のビーカーに 4 5 重量%塩化カルシウム水溶液 5 0 g とスターラチップ（長さ：4 c m）とを入れ、攪拌しながら吸液性樹脂 2 0 g を添加し、ゲル化するまでの時間（秒）を測定した。その結果を〔参考表〕に示した。

〔実施例 1〕

製造例 1 で得た吸液性樹脂 1 の吸液倍率を所定濃度に調整した塩化カルシウム水溶液にて測定した。その結果を〔表 1〕および〔図 3〕に示した。

【 0 0 4 8 】

この結果から明らかなように、本発明の吸液性樹脂は塩化カルシウム（潮解性物質）が吸湿により潮解した液すなわち飽和濃度領域（この場合 4 5 重量%）での吸液倍率が格段に優れている。

〔比較例 1 ～ 4〕

下記記載の吸液性樹脂について実施例 1 と同様に吸液倍率を測定した。その結果を〔表 1〕および〔図 3〕に示した。

【 0 0 4 9 】

比較吸液性樹脂 1：比較製造例 1 で得たポリアクリルアミド架橋重合体

比較吸液性樹脂 2：比較製造例 2 で得たアクリルアミド-アクリル酸 N a 架橋共重合体

比較吸液性樹脂 3：N-ビニルアセトアミド架橋重合体（N A - 0 1 0；昭和電工社製）

比較吸液性樹脂 4：ポリアクリル酸部分 N a 塩架橋重合体（アクアリック C A W 4；日本触媒製）

〔実施例 2〕

製造例 1 で得た吸液性樹脂 1 を先述した〔吸湿状態の評価方法 1〕に基づいて評価した。その結果を〔表 2〕に示した。〔表 2〕から明らかなように、本発明の吸湿性組成物は潮解性物質が吸湿して潮解した液を完全に吸液保持しているため、潮解液は全く流動しなかった。

【 0 0 5 0 】



## 〔比較例 5～9〕

前記した比較吸液性樹脂 1 から 4 および比較水溶性樹脂 1 について実施例 2 と同様に評価した。その結果を〔表 2〕に示した。

## 【0051】

比較水溶性樹脂 1：ポリエチレンオキサイド ( $M_w = 200,000$ )

## 〔実施例 3〕

製造例 1 で得た吸液性樹脂 1 を先述した〔吸湿状態の評価方法 2〕に基づいて評価した。その結果を〔表 3〕に示した。〔表 3〕から明らかなように、本発明の吸湿性組成物は潮解性物質が吸湿して潮解した液を完全に吸液保持しているため、潮解液は全く流動しなかった。また、参考表に示すとおり吸液速度も比較吸液性樹脂よりも速いことが明らかとなった。

## 【0052】

## 〔比較例 10 から 14〕

前記した比較吸液性樹脂 1 から 4 および比較水溶性樹脂 1 について実施例 3 と同様に評価した。その結果を〔表 3〕に示した。

## 【0053】

## 〔表 1〕

〔表 1〕塩化カルシウム水溶液の各濃度での各吸液性樹脂の吸液倍率測定結果

		CaCl <sub>2</sub> 水溶液濃度(wt%)				
		10	20	30	40	45
	吸液性樹脂	吸液倍率(g/g)				
実施例 1	吸液性樹脂 1	31	32	32	32	32
比較例 1	比較吸液性樹脂 1	18	24	22	3	2
比較例 2	比較吸液性樹脂 2	15	17	18	3	2
比較例 3	比較吸液性樹脂 3	32	35	31	8	2
比較例 4	比較吸液性樹脂 4	3	3	3	2	2

## 【0054】

【表 2】

【表 2】 吸湿状態の評価 1 の結果

	吸液性樹脂	評価結果	状態説明
実施例 2	吸液性樹脂 1	○	流動性なし。全てゲル化。
比較例 5	比較吸液性樹脂 1	×	樹脂が殆ど膨潤せず。潮解液に分散している。
比較例 6	比較吸液性樹脂 2	×	樹脂が殆ど膨潤せず。潮解液に分散している。
比較例 7	比較吸液性樹脂 3	×	樹脂が殆ど膨潤せず。潮解液に分散している。
比較例 8	比較吸液性樹脂 4	×	樹脂が殆ど膨潤せず。潮解液に分散している。
比較例 9	比較水溶性樹脂 1	×	樹脂が殆ど膨潤せず。潮解液に分散している。

【0055】

【表 3】

【表 3】 吸湿状態の評価 2 の結果

	吸液性樹脂	評価結果	状態説明
実施例 3	吸液性樹脂 1	○	流動性なし。全てゲル化。
比較例 10	比較吸液性樹脂 1	×	樹脂が殆ど膨潤せず。潮解液に分散している。
比較例 11	比較吸液性樹脂 2	×	樹脂が殆ど膨潤せず。潮解液に分散している。
比較例 12	比較吸液性樹脂 3	×	樹脂が殆ど膨潤せず。潮解液に分散している。
比較例 13	比較吸液性樹脂 4	×	樹脂が殆ど膨潤せず。潮解液に分散している。
比較例 14	比較水溶性樹脂 1	×	樹脂が殆ど膨潤せず。潮解液に分散している。

【0056】

【表 4】

【参考表】 吸液速度測定結果

	吸液速度(秒)
吸液性樹脂 1	600
比較吸液性樹脂 1	>600
比較吸液性樹脂 2	>600
比較吸液性樹脂 3	>600
比較吸液性樹脂 4	>600

【0057】

## 【発明の効果】

本発明の吸湿性組成物は、N-ビニル-2-ピロリドンを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって 25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が 20 g/g 以上である吸液性樹脂と、固体状の潮解性物質を含んでなる組成物である。

【0058】

それゆえ、高い吸湿能力を持つが潮解性である潮解性物質を含みながらも、該潮解液を高度に吸収できる吸液性樹脂による優れた潮解液保持能力を有する組成物を得ることができるという効果を有する。

【0059】

本発明の吸湿剤の製造方法は、固体状の潮解性物質が吸湿潮解して液状になった後に、N-ビニル-2-ピロリドンの主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20g/g以上である吸液性樹脂と接触するよう配置することを特徴とする製造方法である。

【0060】

それゆえ、潮解性物質が吸湿・潮解して生成した潮解液を高度に吸収できる吸液性樹脂により優れた潮解液保持能力を有するばかりでなく、潮解性物質が吸湿・潮解したこと、すなわち除湿能力がなくなったことを使用者が目で確認できるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 吸湿状態の評価方法1を示す図である。

【図2】 吸湿状態の評価方法2を示す図である。

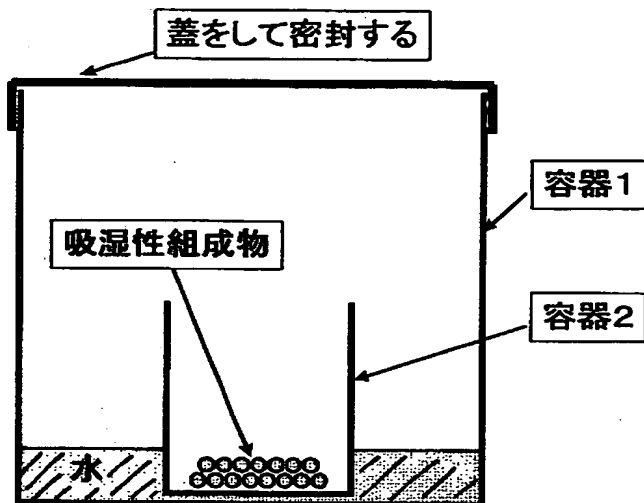
【図3】 X軸に塩化カルシウム水溶液の濃度（重量％）、Y軸に吸液倍率（g/g）をとり、塩化カルシウム水溶液濃度を変化させたときの各吸液性樹脂の吸液倍率を折れ線グラフにした図である。

【図4】 固体状の潮解性物質と吸液性樹脂を混合した吸湿性組成物を透湿性フィルムで包装する、本発明の吸湿剤の製造方法を示す図である。

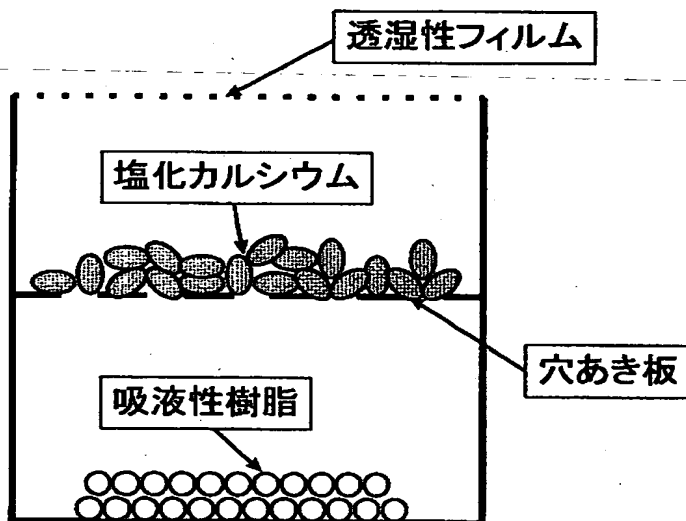
【図5】 穴明き板を用いて、固体状の潮解性物質と、吸液性樹脂を、該潮解性物質が吸湿潮解して液状になった後に、該吸液性樹脂と接触する状態で配置する、本発明の吸湿剤の製造方法を示す図である。

【書類名】 図面

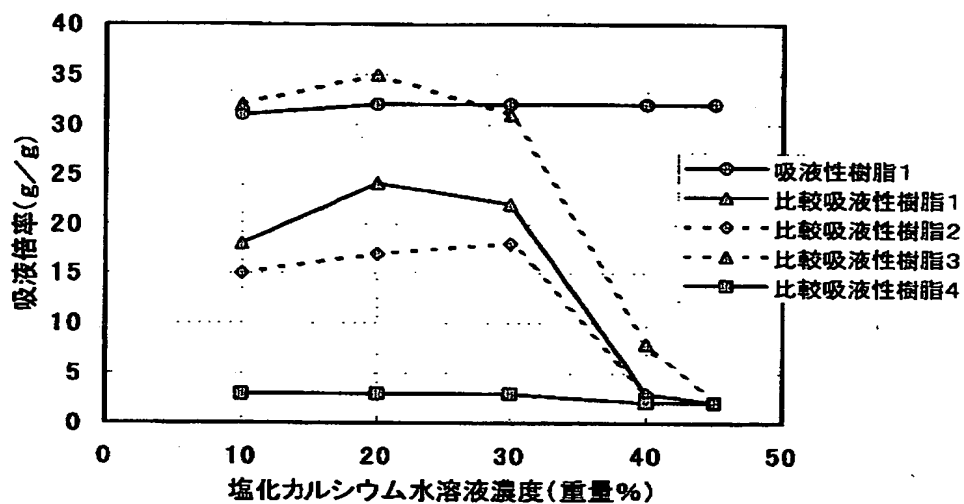
【図 1】



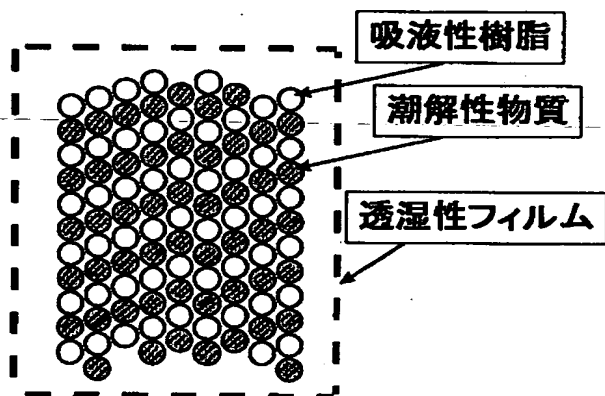
【図 2】



【図3】

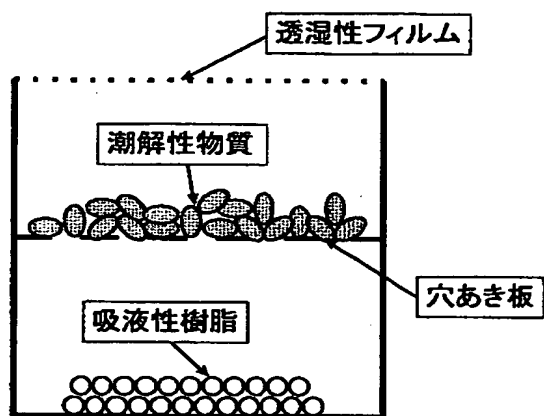


【図4】



〔吸湿剤の例1〕

【図 5】



〔吸湿剤の例 2〕

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた吸湿能力を有する潮解性物質と吸液性樹脂とからなる、吸湿時に液状化することのない吸湿性組成物および潮解液を高度に吸収保持する吸液性樹脂を用いた吸湿剤の製造方法を提供する。

【解決手段】 環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20 g/g以上である吸液性樹脂と、固体状の潮解性物質を含んでなる吸湿性組成物、および、固体状の潮解性物質が吸湿潮解して液状になった後に、環状N-ビニルラクタムを主成分とする単量体成分を重合して得られる架橋重合体であって25℃における飽和塩化カルシウム水溶液の吸液倍率が20 g/g以上である吸液性樹脂と接触するよう配置する、吸湿剤の製造方法により、吸湿時の液状化などの問題を解決できる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒
2. 変更年月日 2000年12月 6日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒